

10/519951

DT12 Rec'd PCT/PTO 29 DEC 2004

DOCKET NO.: 263603US3X PCT

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Markus OLES, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP03/06681

INTERNATIONAL FILING DATE: June 25, 2003

FOR: PROCESS FOR FLAME POWDER COATING OF SURFACES TO PRODUCE THE LOTUS EFFECT

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**  
**AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents  
Alexandria, Virginia 22313

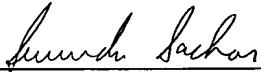
Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

| <b><u>COUNTRY</u></b> | <b><u>APPLICATION NO</u></b> | <b><u>DAY/MONTH/YEAR</u></b> |
|-----------------------|------------------------------|------------------------------|
| Germany               | 102 33 830.2                 | 25 July 2002                 |

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP03/06681. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



C. Irvin McClelland  
Attorney of Record  
Registration No. 21,124  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 08/03)

## BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



|                   |
|-------------------|
| REC'D 26 AUG 2003 |
| WIPO              |
| PCT               |

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 102 33 830.2

**Anmeldetag:** 25. Juli 2002

**Anmelder/Inhaber:** CREAVIS Gesellschaft für Technologie  
und Innovation mbH, Marl/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur Flammpräzisionsbeschichtung von  
Oberflächen zur Erzeugung des Lotus-Effektes

**IPC:** B 05 D, C 23 C

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 08. Oktober 2002  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Faust

Verfahren zur Flammpulverbeschichtung von Oberflächen zur Erzeugung des Lotus-Effektes

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Oberflächen mit selbstreinigenden Eigenschaften mittels eines Verfahrens zur Flammpulverbeschichtung.

Die Herstellung selbstreinigender Oberflächen, die durch bewegtes Wasser von Verunreinigungen gereinigt werden können, wurde vielfach vorbeschrieben. Das Wassertropfen auf hydrophoben Oberflächen besonders dann, wenn diese strukturiert sind, abrollen, allerdings ohne Selbstreinigung zu erkennen, wurde bereits 1982 von A.A. Abramson in Chimia i Shisn russ.11, 38, beschrieben. Für selbstreinigende Oberflächen ist neben einer geeigneten Struktur auch eine Spezielle Oberflächenchemie erforderlich. Eine geeignete Kombination aus Struktur und Hydrophobie macht es möglich, dass schon geringe Mengen bewegten Wassers auf der Oberfläche haftende Schmutzpartikel mitnehmen und die 15 Oberfläche reinigen (WO 96/04123; US 3 354 022, C. Neinhuis, W. Barthlott, Annals of Botany 79, (1997), 667). Diese Kombination aus Struktur und Chemie kann beispielsweise über ein Prägeverfahren in einem hydrophoben Lack erzielt werden. Ebenso sind auch Spritzgussverfahren und Heißprägeverfahren möglich.

Stand der Technik bezüglich selbstreinigender Oberflächen ist, gemäß EP 0 933 388, dass für solche selbstreinigenden Oberflächen ein Aspektverhältnis von > 1 und eine Oberflächenenergie von kleiner 20 mN/m erforderlich ist. Das Aspektverhältnis ist hierbei definiert als der Quotient von mittlerer Höhe zur mittleren Breite der Struktur. Vorgenannte Kriterien sind in der Natur, beispielsweise im Lotusblatt, realisiert. Die aus einem 25 hydrophoben, wachsartigen Material gebildete Oberfläche einer Pflanze weist Erhebungen auf, die bis zu einigen  $\mu\text{m}$  voneinander entfernt sind. Wassertropfen kommen im wesentlichen nur mit den Spitzen der Erhebungen in Berührung. Solche wasserabstoßenden Oberflächen werden in der Literatur vielfach beschrieben. Ein Beispiel dafür ist ein Artikel in Langmuir 2000, 16, 5754, von Masashi Miwa et al, der beschreibt, dass Kontaktwinkel und 30 Abrollwinkel mit zunehmender Strukturierung künstlicher Oberflächen, gebildet aus Böhmit, aufgetragen auf eine spingecoatete Lackschicht und anschließend kalziniert, zunehmen.

Neben diesem Abformen von Strukturen durch geeignete Werkzeuge sind auch partikuläre Systeme entwickelt worden. Die Schweizer Patentschrift CH-PS 268 258 beschreibt ein Verfahren, bei dem durch Aufbringen von Pulvern, wie Kaolin, Talcum, Ton oder Silicagel, strukturierte Oberflächen erzeugt werden. Die Pulver werden durch Öle und Harze auf Basis von Organosilizium-Verbindungen auf der Oberfläche fixiert. In neuerer Zeit wurden partikuläre Systeme entwickelt, die auf Nanoteilchen mit einer sehr hydrophoben Oberfläche basieren, wie z.B. in DE 101 29 116, DE 101 38 036 und DE 101 34 477 beschrieben. Die Anbindung der Nanoteilchen an das Substrat erfolgt entweder

- a) durch eine Trägerschicht oder
- b) durch eine direkte Einlagerung der Partikel ins Polymer/Substrat.

Für den Fall a) sind entsprechende Verfahren beschrieben. Für den Fall b) konnte ein Verfahren entwickelt werden, das ein Lösemittel oder Alkohol verwendet. Bei der Verwendung des Lösemittels wird der Kunststoff angelöst und das Nanoteilchen lagert sich in die Polymermatrix ein. Mit dem Abdampfen des Lösemittels verfestigt sich der Kunststoff wieder und das Nanoteilchen ist fest in der Polymermatrix eingebunden. Auch dieses Verfahren ist vorbeschrieben. Bei der Verwendung einer Suspension aus Alkohol, der das Substrat nicht anlöst und Nanopartikeln wird die Suspension auf das Polymer aufgesprüht. Es findet eine temporäre Anbindung der Nanoteilchen an das Substrat statt. Die genauen Mechanismen, die hinter dieser Technologie stecken, sind noch nicht bekannt. Wahrscheinlich wirkt der Alkohol aber als Antistatika und reduziert die lokal vorhandenen Ladungsgradienten. Auch dieses Verfahren ist bereits vorbeschrieben, z.B. in DE 102 05 007.

Bei den genannten Verfahren wurden auch elektrostatische Pulverbeschichtungsverfahren eingesetzt. Insbesondere wurden solche Verfahren bei der Erzeugung von selbsterneigenden Oberflächen unter Verwendung einer Trägerschicht benutzt, wobei die Pulverpartikel mittels elektrostatischer Beschichtung auf den feuchten Kleber aufgebracht wurde. Alternativ wurde dieses Verfahren aber auch genutzt, um auf eine angefeuchtete (in der Regel mit Alkohol) Oberfläche die Nanopartikel aufzustäuben. All diese Verfahren haben gemeinsam, dass das Werkstück durchfeuchtet wird. Dies macht es erforderlich, dass eine sehr aufwendige Trocknung nachgeschaltet werden muss. Insbesondere bei Textilbahnen stellt dies ein

Problem dar. Zudem stellen die abdampfenden Lösemittel (Alkohole) ein Umweltproblem dar.

Es bestand also die Aufgabe, ein Verfahren zu entwickeln, mit dem Nanopartikel trocken auf  
5 die Werkstücke aufgetragen werden können.

Völlig überraschenderweise wurde gefunden, dass hierzu allgemeine Pulverbeschichtungsverfahren geeignet sind. So konnte überraschenderweise durch Aufsprühen von Pulver durch modifizierte Flammspritzgeräte auf eine Oberfläche diese Oberfläche mit selbstreinigenden Eigenschaften ausgerüstet werden, ohne dass das Pulver mittels eines Träger, Klebers oder Lösemittels an der Oberfläche befestigt werden musste.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Oberflächen mit selbstreinigenden Eigenschaften durch Aufbringen von Partikeln auf die Oberfläche und  
15 Fixieren der Partikel in der Oberfläche, wodurch Erhebungen, die einen Abstand von 20 nm bis 100 µm und eine Höhe von 20 nm bis 100 µm aufweisen, gebildet werden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass das Aufbringen der Partikel durch Aufsprühen der Partikel mittels eines heißen Luftstroms erfolgt, der eine Temperatur aufweist, die das Material der zu behandelnden Oberfläche so weit erweicht, dass die Partikel mit ihrem Umfang zumindest  
20 teilweise in das Material der Oberfläche eindringen können und dass die zumindest teilweise in das Material der Oberfläche eingedrungenen Partikel beim Erkalten des Substrates in der Oberfläche fixiert werden.

Außerdem sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung selbstreinigende Oberflächen,  
25 hergestellt mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens und Gegenstände mit einer erfindungsgemäßen Oberfläche sowie die Verwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Beschichtung von Gegenständen, die hohen Belastungen durch Schmutz und Wasser ausgesetzt sind, insbesondere für den Outdoor Bereich, Skisport, Alpinsport, Motorsport, Motorradsport, Motorcrosssport, Segelsport, Textilien für den Freizeitbereich sowie zur  
30 Beschichtung technischer Textilien, ausgewählt aus Zelten, Markisen, Regenschirmen, Tischdecken, Kabrio-Verdecken, technischen Textilien oder Arbeitskleidung.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, dass ohne den Einsatz von Lösemitteln Partikel zur Erzeugung selbstreinigender Oberflächen auf Oberflächen aufgebracht werden können. Gleichzeitig werden die Partikel hervorragend an bzw. in der Oberfläche fixiert, da die Partikel beim Erstarren des Materials der Oberfläche in diesem fest verankert werden.

5 Weitere Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahren bestehen darin, dass es einfach in bestehende Anlagen integriert werden kann und speziell in der Textilfertigung und -veredelung eine hohe Bahngeschwindigkeit zuläßt. Insbesondere in der Textilindustrie sind Flammprozesse bereits etabliert, weshalb die Integration des erfindungsgemäßen Verfahrens in der Textilindustrie besonders einfach möglich ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Oberflächen mit selbstreinigenden Eigenschaften sowie die erfindungsgemäßen Oberflächen werden nachfolgend beispielhaft beschrieben, ohne dass die Erfindung auf diese beschränkt sein soll. Das Verfahren basiert auf 15 dem Prinzip des Flammsprühverfahrens. Bei dieser Technik, die eigentlich zur Kunststoffbeschichtung eingesetzt wird, wird Pulver, welches mit einem Teil der Verbrennungsluft zugeführt wird, in der Flamme schmelzflüssig gemacht und durch die Verbrennungsgase auf die Oberfläche geschleudert. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird das Verfahren dahingehend modifiziert, dass Nanoteilchen bzw. Partikel eingesetzt werden, die erst bei einer 20 sehr hohen Temperatur in eine flüssige Phase übergehen. Durch die Hitze der Flamme wird nicht das Pulver schmelzflüssig gemacht, sondern das zu behandelnde Substrat bzw. das Material an der Oberfläche des Substrates. Die Nanoteilchen lagern sich dabei in die Oberfläche des angeschmolzenen Substrates und werden beim Erkalten darin fixiert.

25 Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Oberflächen mit selbstreinigenden Eigenschaften durch Aufbringen von Partikeln auf die Oberfläche und Fixieren der Partikel in der Oberfläche, wodurch Erhebungen, die einen Abstand von 20 nm bis 100 µm und eine Höhe von 20 nm bis 100 µm aufweisen, gebildet werden, zeichnet sich dadurch aus, dass das Aufbringen der Partikel durch Aufsprühen der Partikel mittels eines heißen Luftstroms bzw. 30 einer Flamme erfolgt. Die Temperatur des Luftstroms bzw. der Flamme muss so gewählt sein, dass die verwendeten Partikel thermisch nicht beschädigt werden, die Flamme bzw. der

Luftstrom aber so stark auf das Material einwirkt, dass die Materialoberfläche über ihre Glasübergangstemperatur  $T_g$  erwärmt wird, und so das Material der zu behandelnden Oberfläche so weit erweicht, dass die Partikel mit ihrem Umfang zumindest teilweise in das Material der Oberfläche eindringen können und dass die zumindest teilweise in das Material

5 der Oberfläche eingedrungenen Partikel beim Erkalten des Substrates in der Oberfläche fixiert werden. Je nach Viskosität und Material des Substrates muss das Material angeschmolzen oder nur plastifiziert werden. Der benötigte Grad der Erweichung kann leicht durch einfache Vorversuche für das jeweilige Material ermittelt werden. Vorzugsweise werden Oberflächen mit Erhebungen mit einer mittleren Höhe von 50 nm bis 10  $\mu\text{m}$  und/oder einem mittleren Abstand von 50 nm bis 10  $\mu\text{m}$  und ganz besonders bevorzugt mit einer mittleren Höhe von 50 nm bis 4  $\mu\text{m}$  und/oder einem mittleren Abstand von 50 nm bis 4  $\mu\text{m}$  erzeugt. Ganz besonders bevorzugt weisen mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugte Oberflächen Erhebungen mit einer mittleren Höhe von 0,25 bis 1  $\mu\text{m}$  und einem mittleren Abstand von 0,25 bis 1  $\mu\text{m}$  auf. Unter dem mittleren Abstand der Erhebungen wird im Sinne der vorliegenden Erfindung 15 der Abstand der höchsten Erhebung einer Erhebung zur nächsten höchsten Erhebung verstanden. Hat eine Erhebung die Form eines Kegels so stellt die Spitze des Kegels die höchste Erhebung der Erhebung dar. Handelt es sich bei der Erhebung um einen Quader, so stellte die oberste Fläche des Quaders die höchste Erhebung der Erhebung dar.

20 Vorzugsweise können mit dem erfindungsgemäßen Verfahren Substrate mit einer selbstreinigenden Oberfläche ausgerüstet werden, die als Material der Oberfläche ein Material, ausgewählt aus thermoplastischen Kunststoffen, wie z.B. Polyolefinen, Vinylpolymeren, Polyamiden, Polyester, Polyacetalen oder Polycarbonaten oder niedrigschmelzenden Metallen oder Legierungen, ausgewählt aus Zinn, Blei, Woodschen Metall, Gallium oder 25 Weichlot, aufweisen. Das Substrat selbst bzw. die Oberfläche kann die Oberfläche einer Folie, eines dreidimensionalen Gegenstandes oder eines Formkörpers, flachen Gewebes oder einer Membrane sein.

Die für das jeweilige Material notwendige Temperatur des heißen Luftstroms kann elektrisch 30 oder durch Verbrennung (auch katalytische) von brennbaren Gasen erzeugt werden. Geeignete Geräte können nach dem Prinzip der Flamsprühpistole arbeiten. Geeignet sind aber auch

modifizierte Heißluftgebläse, die eine Möglichkeit zum Hinzufügen von Partikeln zum Heißluftstrom aufweisen. Typische Luftstromtemperaturen reichen von 35 bis 3150 °C. Bevorzugt Luftstromtemperaturen liegen im Bereich von 50 bis 1250 °C, bevorzugt 90 bis 900 °C und ganz besonders bevorzugt von 90 bis 500 °C. Es kann vorteilhaft sein, wenn 5 mittels des heißen Luftstroms eine oberflächennahe Erhitzung erzeugt wird, die deutlich über der Glasübergangstemperatur des Oberflächenmaterials liegt. Diese Erhitzung sollte vorzugsweise lokal sehr begrenzt sein, um eine Verformung der Oberfläche zu verhindern. Zur Erzeugung von lokal begrenzten heißen Luftströmen haben sich insbesondere Flammen von Gasbrennern als geeignet erwiesen.

Um zu Gewährleisten, dass die Oberflächentemperatur der verwendeten Partikel nicht zu hoch wird, können diese abgekühlt in die Flamme bzw. den Luftstrom geblasen werden. Eine solche Vorgehensweise reduziert ebenfalls die Luftstrom- bzw. Flammttemperatur. Die Oberflächentemperatur des zu beschichtenden Werkstoffes kann nicht nur über die Luftstrom- 15 bzw. Flammttemperatur oder den Abstand der Flamme bzw. des Luftstroms zur Oberfläche sondern auch über die Verweildauer der Oberfläche unter dem Luftstrom bzw. der Flamme eingestellt werden.

Die Partikel können vor oder nach dem Aufheizen des Luftstroms diesem beigefügt werden. 20 Vorzugsweise werden die Partikel vor dem Aufheizen der Partikel dem Luftstrom beigefügt. Bei der Erzeugung des heißen Luftstroms mittels der Verbrennung von Gasen kann es vorteilhaft sein, die Partikel zumindest einem Teil der Verbrennungsluft und/oder zumindest einem Teil der zu verbrennenden Gase beizufügen. Das Beifügen der Partikel kann nach dem Saugstrahlprinzip erfolgen. Es ist aber auch möglich das Pulver in einer Verwirbelungs- 25 kammer dem Luftstrom bzw. den zur Erzeugung des Luftstroms benötigten Teilströmen beizufügen.

In der Figur Fig. 2 wird das Prinzip einer Flammspritze wiedergegeben. Hersteller von geeigneten Flammspritzen ist z.B. die Firma Baumann Plasma Flame Technic AG in der 30 Schweiz.

Mittels der Strömungsgeschwindigkeit des heißen Luftstroms und somit mit der Geschwindigkeit der darin befindlichen Partikel kann die Eindringtiefe in Abhängigkeit von der Viskosität des Materials der Oberfläche beim Auftreffen der Partikel auf die Oberfläche bestimmt werden. Typische Gasgeschwindigkeiten sind z.B. 1000 bis 5000 m/s. Die Teilchengeschwindigkeit ist üblicherweise aber wesentlich langsamer und kann z.B. von 20 m/s bis 600m/s betragen. Vorzugsweise beträgt die Geschwindigkeit der Teilchen vor dem Auftreffen auf die zu behandelnde Oberfläche von 30 m/s bis 200 m/s. Vorzugsweise werden Temperatur des Luftstromes und Geschwindigkeit des Luftstromes bzw. der Partikel so eingestellt, dass die Partikel mit 10 bis 90 %, bevorzugt 20 bis 50 % und ganz besonders bevorzugt von 30 bis 40 % ihres mittleren Partikeldurchmessers in die Oberfläche eindringen und somit nach dem Erkalten des Materials fest in der Oberfläche verankert sind.

Als Partikel können solche eingesetzt werden, die zumindest ein Material, ausgewählt aus Silikaten, Mineralien, Metalloxiden, Metallpulvern, Kieselsäuren, Pigmenten oder hochtemperaturbeständige (HT-)Polymeren aufweisen. Besonders bevorzugt können die Partikel Silikate, dotierte Silikate, Mineralien, Metalloxide, Aluminiumoxid, Kieselsäuren oder Aerosile oder pulverförmige Polymere, wie z.B. sprühgetrocknete und agglomerierte Emulsionen oder cryogemahlenes PTFE sein. Vorzugsweise werden Partikel eingesetzt, die hydrophobe Eigenschaften aufweisen. Besonders bevorzugt werden als hydrophobe Partikel, Kieselsäuren eingesetzt.

Vorzugsweise werden Partikel eingesetzt, die einen mittleren Partikeldurchmesser von 0,02 bis 100 µm, besonders bevorzugt von 0,01 bis 50 µm und ganz besonders bevorzugt von 0,1 bis 30 µm aufweisen. Geeignet sind aber auch Partikel, die sich aus Primärteilchen zu Agglomeraten oder Aggregaten mit einer Größe von 0,2 bis 100 µm zusammenlagern.

Es kann vorteilhaft sein, wenn die eingesetzten Partikel eine strukturierte Oberfläche haben. Vorzugsweise werden Partikel, die eine unregelmäßige Feinstruktur im Nanometerbereich, also im Bereich von 1 bis 1000 nm, vorzugsweise von 2 bis 750 nm und ganz besonders bevorzugt von 10 bis 100 nm, auf der Oberfläche aufweisen, eingesetzt. Unter Feinstruktur werden Strukturen verstanden, die Höhen, Breiten und Abstände in den genannten Bereichen

aufweisen. Solche Partikel weisen vorzugsweise zumindest eine Verbindung, ausgewählt aus pyrogener Kieselsäure, Fällungskieselsäuren, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, pyrogenen und/oder dotierten Silikaten oder pulverförmige hochtemperaturbeständige Polymeren auf. Die Partikel mit der unregelmäßigen, luftig-zerklüfteten Feinstruktur im Nanometerbereich 5 weisen vorzugsweise Erhebungen mit einem Aspektverhältnis in den Feinstrukturen von größer 1, besonders bevorzugt größer 1,5 auf. Das Aspektverhältnis ist dabei definiert als Quotient aus maximaler Höhe zu maximaler Breite der Erhebung. In Fig. 1 wird der Unterschied der Erhebungen, die durch die Partikel gebildet werden und die Erhebungen, die durch die Feinstruktur gebildet werden schematisch verdeutlicht. Die Figur zeigt die Oberfläche eines Substrates X, die Partikel P aufweist (Zur Vereinfachung der Darstellung ist nur ein Partikel abgebildet). Die Erhebung, die durch den Partikel selbst gebildet wird, weist ein Aspektverhältnis von ca. 0,71 auf, berechnet als Quotient aus der maximalen Höhe des Partikels  $mH$ , die 5 beträgt, da nur der Teil des Partikels einen Beitrag zur Erhebung leistet, der aus der Oberfläche des Spritzgusskörpers X herausragt, und der maximalen Breite  $mB$ , die 15 im Verhältnis dazu 7 beträgt. Eine ausgewählte Erhebung der Erhebungen E, die durch die Feinstruktur der Partikel auf den Partikeln vorhanden sind, weist ein Aspektverhältnis von 2,5 auf, berechnet als Quotient aus der maximalen Höhe der Erhebung  $mH'$ , die 2,5 beträgt und der maximalen Breite  $mB'$ , die im Verhältnis dazu 1 beträgt.

20 Die hydrophoben Eigenschaften der Partikel können durch das verwendete Material der Partikel inhärent vorhanden sein, wie beispielsweise beim Polytetrafluorethylen (PTFE). Es können aber auch hydrophobe Partikel eingesetzt werden, die nach einer geeigneten Behandlung hydrophobe Eigenschaften aufweisen, wie z.B. mit zumindest einer Verbindung aus der Gruppe der Alkylsilane, der Fluoralkylsilane oder der Disilazane behandelte Partikel. 25 Als Partikel eignen sich im Besonderen hydrophobierte pyogene Kieselsäuren, sogenannte Aerosile. Beispiel für hydrophobe Partikel sind z.B. das Aerosil VPR 411 oder Aerosil R 8200. Beispiele für durch eine Behandlung mit Perfluoralkylsilan und anschließende Temperung hydrophobierbare Partikel sind z.B. Aeroperl 90/30, Sipernat Kieselsäure 350, Aluminiumoxid C, Zirkonsilikat, vanadiumdotiert oder Aeroperl VP 25/20. Ein Einsatz 30 solcher hydrophobierten Partikel ist üblicherweise bis zu einer Temperatur von 350 °C problemlos möglich, ohne dass die Hydrophobizität wesentlich beeinträchtigt wird.

Als Partikel, insbesondere als Partikel, die eine unregelmäßige Feinstruktur im Nanometerbereich an der Oberfläche aufweisen, werden vorzugsweise solche Partikel eingesetzt, die zumindest eine Verbindung, ausgewählt aus pyrogener Kieselsäure, Aluminiumoxid, Siliziumoxid oder pulverförmige HT-Polymeren oder Metallen aufweisen. Es kann vorteilhaft sein, wenn die eingesetzten Partikel hydrophobe Eigenschaften aufweisen. Ganz besonders eignen sich als Partikel unter anderem hydrophobierte pyrogene Kieselsäuren, so genannte Aerosile.

Es kann vorteilhaft sein, wenn Partikel eingesetzt werden, die hydrophobe Eigenschaften aufweisen. Die hydrophoben Eigenschaften der Partikel können durch das verwendete Material der Partikel inhärent vorhanden sein. Es können aber auch hydrophobierte Partikel eingesetzt werden, die z.B. durch eine Behandlung mit zumindest einer Verbindung aus der Gruppe der Alkylsilane, Perfluoralkylsilane, Paraffine, Wachse, Fettsäureestern, funktionalisierte langkettige Alkanderivate oder Alkyldisilazane, hydrophobe Eigenschaften aufweisen.

15 Es kann vorteilhaft sein, die Oberflächen, die mit der Oberflächenstruktur ausgestattet worden sind, nachträglich (nochmals) zu hydrophobieren. Dies kann durch eine Behandlung der Oberflächen mit den für die Hydrophobierung der Partikel angegebenen Verbindungen erfolgen.

20 Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens können selbstreinigende Oberflächen hergestellt werden, die vorzugsweise Erhebungen gebildet aus Partikeln aufweisen, wobei die Erhebungen einen Abstand von 20 nm bis 100 µm und eine Höhe von 20 nm bis 100 µm aufweisen.

25 Die erfindungsgemäßen Oberflächen weisen vorzugsweise mindestens eine Lage mit Erhebungen mit einer mittleren Höhe von 20 nm bis 25 µm und einem mittleren Abstand von 20 nm bis 25 µm, vorzugsweise mit einer mittleren Höhe von 50 nm bis 10 µm und/oder einem mittleren Abstand von 50 nm bis 10 µm und ganz besonders bevorzugt mit einer 30 mittleren Höhe von 50 nm bis 4 µm und/oder einem mittleren Abstand von 50 nm bis 4 µm auf. Ganz besonders bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen Oberflächen Erhebungen mit

einer mittleren Höhe von 0,25 bis 1  $\mu\text{m}$  und einem mittleren Abstand von 0,25 bis 1  $\mu\text{m}$  auf. Unter dem mittleren Abstand der Erhebungen wird im Sinne der vorliegenden Erfindung der Abstand der höchsten Erhebung einer Erhebung zur nächsten höchsten Erhebung verstanden. Hat eine Erhebung die Form eines Kegels so stellt die Spitze des Kegels die höchste Erhebung 5 der Erhebung dar. Handelt es sich bei der Erhebung um einen Quader, so stellte die oberste Fläche des Quaders die höchste Erhebung der Erhebung dar.

Unter einer Lage von Erhebungen bzw. Partikeln wird im Sinne der vorliegenden Erfindung eine Ansammlung von Partikeln an der Oberfläche verstanden, die Erhebungen bilden. Die Lage kann so ausgebildet sein, dass die Oberfläche ausschließlich Partikel, fast ausschließlich Partikel oder aber auch Partikel in einem Abstand von 0 bis 10, insbesondere 0 bis 3 Partikeldurchmessern zueinander aufweist.

Die erfindungsgemäßen Oberflächen mit selbstreinigenden Eigenschaften weisen bevorzugt 15 ein Aspektverhältnis der Erhebungen von größer 0,15 auf. Vorzugsweise weisen die Erhebungen, die durch die Partikel selbst gebildet werden, ein Aspektverhältnis von 0,3 bis 0,9 auf, besonders bevorzugt von 0,5 bis 0,8 auf. Das Aspektverhältnis ist dabei definiert als der Quotient von maximaler Höhe zur maximalen Breite der Struktur der Erhebungen.

20 Die erfindungsgemäßen Oberflächen, die selbstreinigende Eigenschaften und Oberflächenstrukturen mit Erhebungen aufweisen, zeichnen sich dadurch aus, dass die Oberflächen durch Wärme aufweich- oder anschmelzbare und beim erkalten verfestigende Materialien sind, in die die Partikel direkt eingebunden bzw. verankert und nicht über Trägersysteme oder ähnliches angebunden sind.

25 Die Partikel werden an die Oberfläche angebunden bzw. verankert in dem die Partikel beim Auftreffen des Luftstroms in das erweichte oder angeschmolzene Material zumindest teilweise eingedrückt werden. Um die genannten Aspektverhältnisse zu erzielen ist es vorteilhaft, wenn zumindest ein Teil der Partikel, vorzugsweise mehr als 50 % der Partikel, vorzugsweise nur 30 bis zu 90 % ihres Durchmessers in die Oberfläche des Materials eingedrückt werden. Die Oberfläche weist deshalb bevorzugt Partikel auf, die mit 10 bis 90 %, bevorzugt 20 bis 50 %

und ganz besonders bevorzugt von 30 bis 40 % ihres mittleren Partikeldurchmessers in der Oberfläche verankert sind und damit mit Teilen ihrer inhärent zerklüfteten Oberfläche noch aus der Oberfläche herausragen.

- 5 Auf diese Weise ist gewährleistet, dass die Erhebungen, die durch die Partikel selbst gebildet werden, ein genügend großes Aspektverhältnis von vorzugsweise zumindest 0,15 aufweisen. Auf diese Weise wird außerdem erreicht, dass die fest verbundenen Partikel sehr haltbar mit der Oberfläche des Substrats verbunden sind. Das Aspektverhältnis ist hierbei definiert als das Verhältnis von maximaler Höhe zu maximaler Breite der Erhebungen. Ein als ideal kugelförmiger angenommener Partikel, der zu 70 % aus der Oberfläche des Spritzgusskörpers herausragt weist gemäß dieser Definition ein Aspektverhältnis von 0,7 auf. Es sei explizit darauf hingewiesen, dass die erfundungsgemäßen Partikel keine kugelige Form aufweisen müssen.
- 15 Die Benetzung von Körpern und damit die selbstreinigende Eigenschaft lässt sich durch den Randwinkel, den ein Wassertropfen mit der Oberfläche bildet, beschreiben. Ein Randwinkel von 0 Grad bedeutet dabei eine vollständige Benetzung der Oberfläche. Die Messung des statischen Randwinkels erfolgt in der Regel mittels Geräten, bei denen der Randwinkel optisch bestimmt wird. Auf glatten hydrophoben Oberflächen werden üblicherweise statische Randwinkel von kleiner  $125^\circ$  gemessen. Die vorliegenden selbstreinigenden Oberflächen weisen statische Randwinkel von vorzugsweise größer  $130^\circ$  auf, bevorzugt größer  $140^\circ$  und ganz besonders bevorzugt größer  $145^\circ$  auf. Es wurde außerdem gefunden, dass eine Oberfläche nur dann gute selbstreinigende Eigenschaften aufweist, wenn diese eine Differenz zwischen Fortschreit- und Rückzugswinkel von maximal  $10^\circ$  aufweist, weshalb erfundungsgemäße Oberflächen vorzugsweise eine Differenz zwischen Fortschreit- und Rückzugswinkel von kleiner  $10^\circ$ , vorzugsweise kleiner  $5^\circ$  und ganz besonders bevorzugt kleiner  $4^\circ$  aufweisen. Für die Bestimmung des Fortschreitwinkels wird ein Wassertropfen mittels einer Kanüle auf die Oberfläche gesetzt und durch Zugabe von Wasser durch die Kanüle der Tropfen auf der Oberfläche vergrößert. Während der Vergrößerung gleitet der Rand des Tropfens über die Oberfläche und der Kontaktwinkel wird Fortschreitwinkel bestimmt. Der Rückzugswinkel wird an dem selben Tropfen gemessen, nur wird durch die Kanüle dem Tropfen Wasser
- 20
- 25
- 30

entzogen und während des Verkleinerns des Tropfens der Kontaktwinkel gemessen. Der Unterschied zwischen beiden Winkeln wird als Hysterese bezeichnet. Je kleiner der Unterschied ist, desto geringer ist die Wechselwirkung des Wassertropfens mit der Oberfläche der Unterlage und desto besser ist der Lotuseffekt.

5 Die erfindungsgemäße Oberfläche kann eine Oberfläche einer Textilie, einer Folie, eines dreidimensionalen Gegenstandes, einer LKW-Plane oder einer Membrane sein.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann z.B. zur Beschichtung von Gegenständen, die hohen Belastungen durch Schmutz und Wasser ausgesetzt sind, insbesondere für den Outdoor Bereich, Skisport, Alpinsport, Motorsport, Motorradsport, Motorcrosssport, Segelsport, Textilien für den Freizeitbereich sowie zur Beschichtung technischer Textilien, ausgewählt aus Zelten, Markisen, Regenschirmen, Tischdecken, Kabrio-Verdecken, technischen Textilien oder Arbeitskleidung verwendet werden.

15 Gegenstände mit einer erfindungsgemäßen Oberfläche können z.B. Folien, Gebrauchsgegenstände, Sportartikel, Textilien, Bekleidungsstücke und Dachunterspanbahnen umfassen.

20 Das erfindungsgemäße Verfahren wird an Hand der Figuren 1 bis 4 näher erläutert, ohne dass die Erfindung auf diese Ausführungsarten beschränkt sein sollen.

In Fig. 1 wird der Unterschied der Erhebungen, die durch die Partikel gebildet werden und die Erhebungen, die durch die Feinstruktur gebildet werden schematisch verdeutlicht. Die Figur zeigt die Oberfläche eines Substrates X, die Partikel P aufweist (Zur Vereinfachung der Darstellung ist nur ein Partikel abgebildet). Die Erhebung, die durch den Partikel selbst gebildet wird, weist ein Aspektverhältnis von ca. 0,71 auf, berechnet als Quotient aus der maximalen Höhe des Partikels mH, die 5 beträgt, da nur der Teil des Partikels einen Beitrag zur Erhebung leistet, der aus der Oberfläche des Spritzgusskörpers X herausragt, und der maximalen Breite mB, die im Verhältnis dazu 7 beträgt. Eine ausgewählte Erhebung der Erhebungen E, die durch die Feinstruktur der Partikel auf den Partikeln vorhanden sind, weist ein Aspektverhältnis von 2,5 auf, berechnet als Quotient aus der maximalen Höhe der

Erhebung  $mH'$ , die 2,5 beträgt und der maximalen Breite  $mB'$ , die im Verhältnis dazu 1 beträgt.

Fig. 2 zeigt schematisch einen Flammesprühkopf. Dieser weist eine Brenngaszufuhr **BZ**, eine 5 Brennkammer **BK** und eine Partikelzufuhr **PZ** auf. Aus der Brennkammer tritt die Flamme **Fl** aus, die die Partikel enthält. Die in der Flamme vorhandenen Partikel werden vom Luftstrom der Flamme auf die Oberfläche des Werkstoffs **WS** getragen und dort nach dem Erkalten fixiert.

Fig. 3 und Fig. 4 zeigen rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahmen einer gemäß Beispiel 1 hergestellten beschichteten Polypropylenplatte in unterschiedlichen Vergrößerungen. Der im Bild abgebildete Referenzbalken hat in Fig. 3 eine Länge von 100  $\mu\text{m}$  und in Fig. 4 eine Länge von 5  $\mu\text{m}$ .

15 Das erfindungsgemäße Verfahren wird an Hand der folgenden Beispiele beispielhaft beschrieben, ohne dass die Erfindung darauf beschränkt sein soll.

#### Beispiel 1

Ein Polypropylenplatte mit den Dimensionen 0,1 m x 0,1 m x 0,005 m wurde mit einer 20 Propan-Flamme behandelt. Als Partikel wurde Aerosil R 8200 der Firma Degussa AG eingesetzt. Die Flammttemperatur betrug 500 - 1200 °C. Die Luftstromgeschwindigkeit für den Teilchentransport betrug ca. 120 m/s. Die Behandlung wurde so durchgeführt, dass zuerst die Flamme für ca. 5 Sekunden auf die Polypropylenplatte gerichtet wurde. Nach diesen 5 Sekunden wurden der Flamme für 2 Sekunden Partikel (10 g/s) zugefügt. Nach dieser 25 Behandlung wurde die Flamme abgestellt und die Platte auf Raumtemperatur abgekühlt und untersucht.

Es wurde eine Platte mit einer nahezu dichten Partikelbeschichtung erhalten, wobei die Partikel mit 30 bis 50 % ihres Umfangs in der Oberfläche verankert waren. Die Figuren Fig. 3 30 und Fig. 4 zeigen REM Bilder der so behandelten Polypropylenplatte in unterschiedlicher Auflösung. Anschließend wurde das Verhalten der behandelten Polystyrolplatte

charakterisiert. Die behandelte Platte zeigte einen sehr guten Lotus-Effekt. Wassertropfen perlten sehr gut ab. Der Abrollwinkel, also der Winkel zur Horizontalen, bei der ein Tropfen selbstständig abrollt, betrug für einen  $60 \mu\text{l}$ -Wassertropfen  $5^\circ$  und der Fortschreitwinkel eines auf die Oberfläche pipettierten Wassertropfens betrug  $131,3^\circ$ , der Rückzugswinkel betrug

5  $120,6^\circ$ .

lf

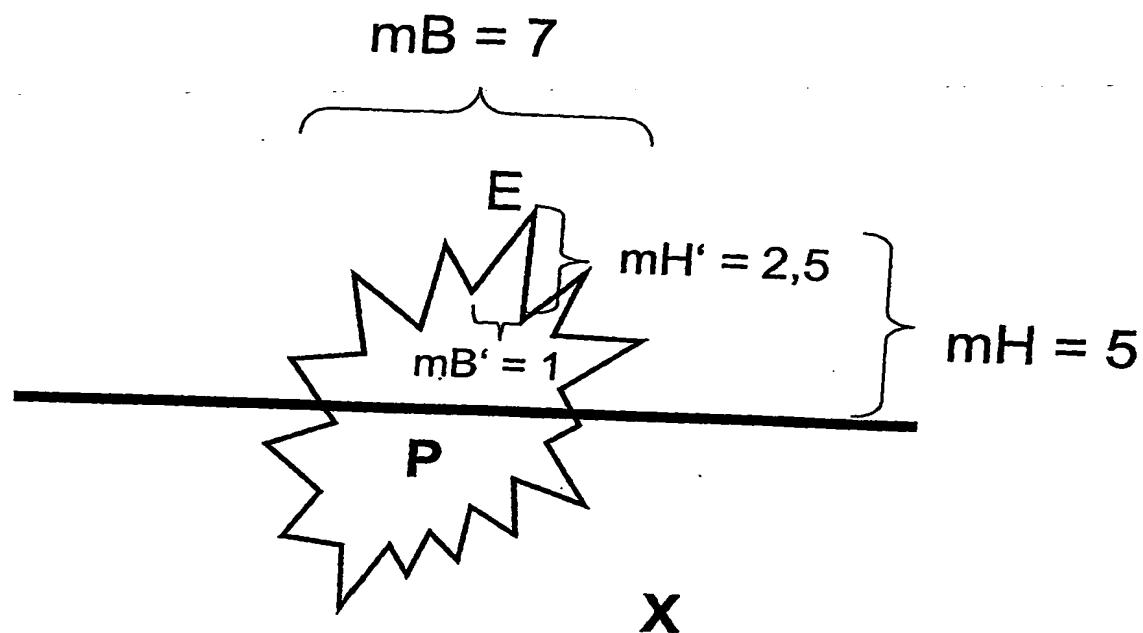


Fig. 1

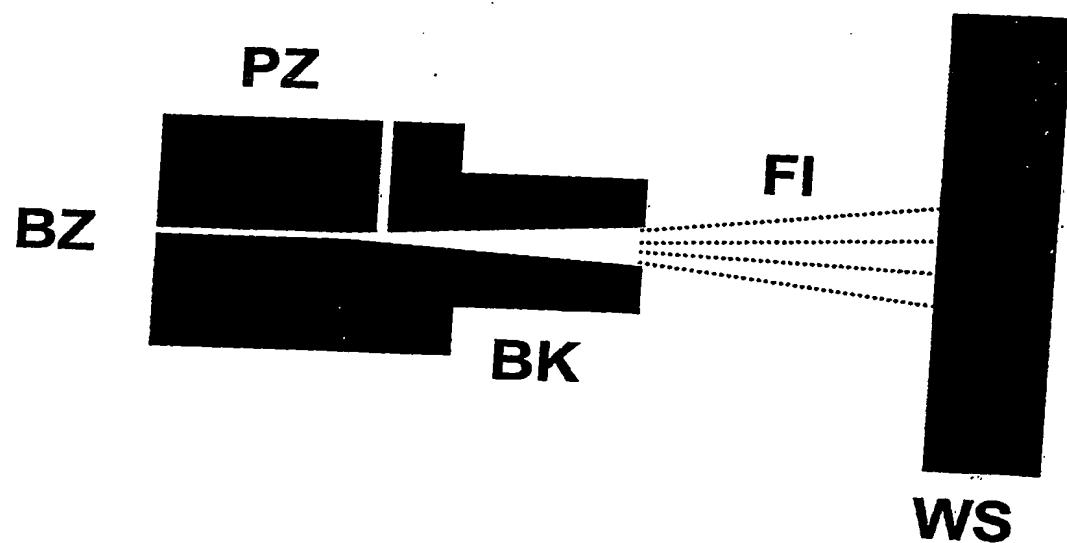
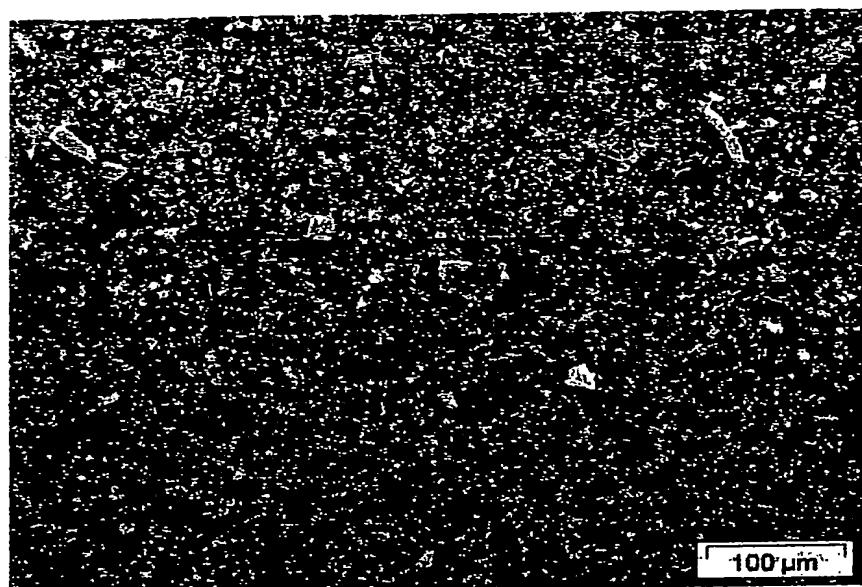
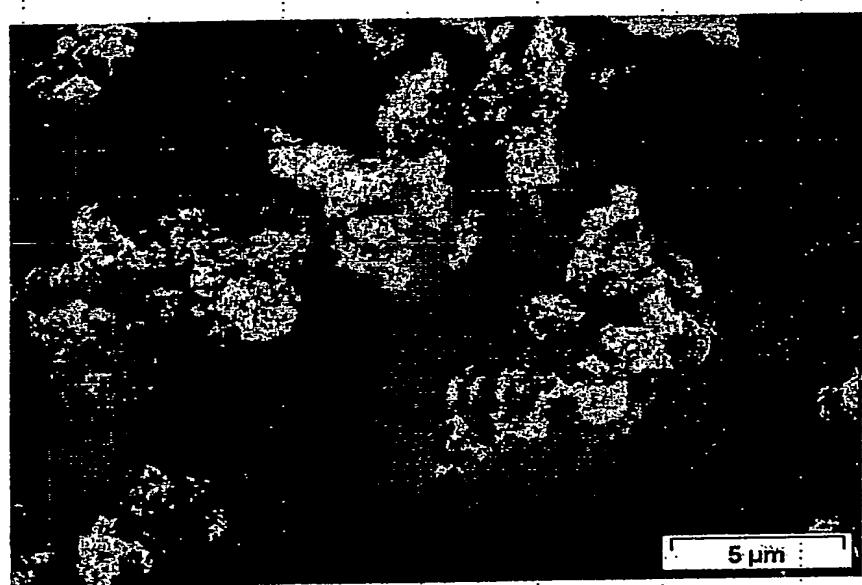


Fig. 2



**Fig. 3**



**Fig. 4**

**Patentansprüche:**

1. Verfahren zur Herstellung von Oberflächen mit selbstreinigenden Eigenschaften durch Aufbringen von Partikeln auf die Oberfläche und Fixieren der Partikel in der Oberfläche, wodurch Erhebungen, die einen Abstand von 20 nm bis 100 µm und eine Höhe von 20 nm bis 100 µm aufweisen, gebildet werden,

dadurch gekennzeichnet,

dass das Aufbringen der Partikel durch Aufsprühen der Partikel mittels eines heißen Luftstroms erfolgt, der eine Temperatur aufweist, die das Material der zu behandelnden Oberfläche so weit erweicht, dass die Partikel mit ihrem Umfang zumindest teilweise in das Material der Oberfläche eindringen können und dass die zumindest teilweise in das Material der Oberfläche eingedrungenen Partikel beim Erkalten des Substrates in der Oberfläche fixiert werden.

15 2. Verfahren gemäß Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

dass das Material der Oberfläche ausgewählt ist aus thermoplastischen Kunststoffen, oder niedrigschmelzenden Metallen oder Legierungen, ausgewählt aus Zinn, Blei, Woodsches Metall, Gallium oder Weichlot.

20 3. Verfahren gemäß Anspruch 2 oder 3,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Oberfläche die Oberfläche einer Folie, eines dreidimensionalen Gegenstandes oder eines Formkörpers ist.

25 4. Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 3,

dadurch gekennzeichnet,

dass der heiße Luftstrom elektrisch oder durch Verbrennung von brennbaren Gasen erzeugt wird.

5. Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 4,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Partikel vor oder nach dem Aufheizen des Luftstroms diesem beigefügt werden.
- 5 6. Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 5,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass Partikel, die eine unregelmäßige Feinstruktur im Nanometerbereich auf ihrer Oberfläche aufweisen, eingesetzt werden.
7. Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 6,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass Partikel, die einen mittleren Partikeldurchmesser von 0,02 bis 100 µm aufweisen,  
eingesetzt werden.
- 15 8. Verfahren gemäß Anspruch 7,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass Partikel, die einen mittleren Partikeldurchmesser von 0,1 bis 30 µm aufweisen,  
eingesetzt werden.
- 20 9. Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 8,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass Partikel, ausgewählt aus Silikaten, Mineralien, Metalloxiden, Metallpulvern,  
Kieselsäuren, Pigmenten, HT-Polymeren, eingesetzt werden.
- 25 10. Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 8,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass Partikel, ausgewählt aus pyrogenen Kieselsäuren, Fällungskieselsäuren, Aluminium-  
oxid, Siliziumdioxid, dotierten Silikaten oder pulverförmigen HT-Polymeren, eingesetzt  
werden.

11. Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 10,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Partikel durch eine Behandlung mit zumindest einer Verbindung aus der Gruppe  
der Alkylsilane, Fluoralkylsilane und/oder Disilazane mit hydrophoben Eigenschaften  
ausgestattet werden.

5

12. Selbsteinigende Oberfläche, hergestellt mittels eines Verfahrens gemäß zumindest einem  
der Ansprüche 1 bis 11.

13. Oberfläche gemäß Anspruch 12,

dadurch gekennzeichnet,

dass sie Erhebungen gebildet aus Partikeln aufweisen, wobei die Erhebungen einen  
Abstand von 20 nm bis 100 µm und eine Höhe von 20 nm bis 100 µm aufweisen.

15 14. Oberfläche gemäß Anspruch 12 oder 13,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Oberfläche eine Oberfläche einer Textilie, einer Folie, eines dreidimensionalen  
Gegenstandes, eines Formkörpers ist.

20 15. Verwendung des Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 zur Beschichtung von  
Gegenständen, die hohen Belastungen durch Schmutz und Wasser ausgesetzt sind,  
insbesondere für den Outdoor Bereich, Skisport, Alpinsport, Motorsport, Motorradsport,  
Motorcrosssport, Segelsport, Textilien für den Freizeitbereich sowie zur Beschichtung  
technischer Textilien, ausgewählt aus Zelten, Markisen, Regenschirmen, Tischdecken,  
25 Kabrio-Verdecken, technischen Textilien oder Arbeitskleidung.

25

16. Gegenstände mit einer Oberfläche gemäß einem der Ansprüche 12 bis 14,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Gegenstände Folien, Gebrauchsgegenstände, Sportartikel, Textilien, Bekleidungs-  
stücke und Formkörper umfassen.

30

lf

**Zusammenfassung:**

Die vorliegende Erfindungsmeldung beschreibt ein Verfahren zur Herstellung selbst-reinigender Oberflächen mittels trockener Beschichtungsverfahren.

5

Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens werden selbstreinigende Oberflächen hergestellt, die Erhebungen aufweisen, die durch Partikel gebildet werden, die mittels eines modifizierten Flammsprühverfahrens trocken auf die Oberfläche aufgebracht werden.

Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens können Textilien und andere, insbesondere Kunststoffoberflächen aufweisende Gegenstände selbstreinigend ausgerüstet werden.

16

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**